

Perfume cpd. - having fragrance similar to musk and sandalwood**Patent Number : JP55036423***International patents classification : A61K-007/46 C07C-029/14 C07C-033/12***• Abstract :**

JP55036423 A Cpd. of formula (I), and perfume compsn. contg. it, are claimed. (I) is produced by reducing aldehyde group of alpha,beta-unsatd. cpd. of formula (II) selectively. Reducing agent may be aluminium alcoholate or metal hydride.
(I) has fragrance like musk and sandalwood.

• Publication data :Patent Family : JP55036423 A 19800314 DW1980-17 *

JP81036176 B 19810822 DW1981-38

Priority n° : 1978JP-0109791 19780908Covered countries : 1Publications count : 2**• Patentee & Inventor(s) :**Patent assignee : (TPER) TAIYO KORYO KK**• Accession codes :**Accession N° : 1980-30296C [17]**• Derwent codes :**Manual code : CPI: D10-A05 E10-E04FDerwent Classes : D23 E15**• Update codes :**Basic update code :1980-17Equiv. update code :1981-38

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭55—36423

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 33/12
A 61 K 7/46
C 07 C 29/14

識別記号

庁内整理番号
6742—4H
6755—4C

⑬ 公開 昭和55年(1980)3月14日

発明の数 3
審査請求 有

(全 4 頁)

⑭ 香料化合物とその製造法並びに香料組成物

103

⑯ 特 願 昭53—109791

⑰ 出 願 昭53(1978)9月8日

⑱ 発 明 者 宮脇英昭

寝屋川市明德町2丁目6の9～

⑲ 出 願 人 大洋香料株式会社

大阪市北区西天満4丁目5番10号

⑳ 代 理 人 弁理士 酒井一

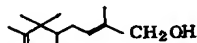
外2名

明 細 書

1 発明の名称 香料化合物とその製造法並びに香料組成物

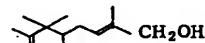
2 特許請求の範囲

1) 式



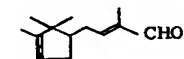
で示される化合物。

2) 式

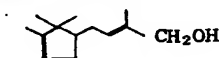


で示される化合物を含有して成る香料組成物。

3) 式



で示される α 、 β 不飽和化合物のアルデヒド基のみを選択的に還元することを特徴とする式



を有する化合物の製造法。

4) 還元剤がアルミニウムアルコラートである特許請求の範囲第3項記載の化合物の製法。

5) 還元剤が水素化金属化合物である特許請求の

範囲第3項記載の化合物の製法。

6) 前記アルミニウムアルコラートが、アルミニウムメチラート、アルミニウムエチラート、アルミニウムプロピラート、アルミニウムイソプロピラート、アルミニウムブチラート、アルミニウムイソブチラートより成る群のうちから選ばれる特許請求の範囲第4項に記載の化合物の製法。

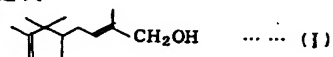
7) 前記水素化金属化合物がリチウムアルミニウムハイドライド、リチウムアルコキシアルミニウムハイドライド、ナトリウムアルミニウムハイドライド、ナトリウムエトキシアルミニウムハイドライド、マグネシウムアルミニウムハイドライド、ジアルキルアルミニウムハイドライドよりなる群のうちから選れ、この還元がジエテルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の中から選れる溶媒中で行われるようにした特許請求の範囲第3項または第5項に記載の化合物の製法。

8) 還元剤がソジウムボロハイドライド、リチウ

ムボロハイドライド、ポタシウムボロハイドライド、アルミニウムボロハイドライドより成る群のうちから選れた水素化ホウ素化合物であり、還元がメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、のうちから選れる低級脂肪族アルコールまたは水-メチルアルコール、水-エチルアルコール、水-イソプロピルアルコールのうちから選れる低級脂肪族アルコール-水の混合物中で行われるようにした特許請求の範囲第3項に記載の化合物の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は構造式



で示される新規化合物 (I)、2-メチル-4-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテン-1-オール。の製造法並びにこの新規芳香性アルコールを含有する香料組成物に関する。

本発明の目的は潜在的なジャ香様の香気と、強力な白檀様香気とを併せ有し、且天然に存在する

- 3 -

アルデヒドC-12 (MNA), 10% DPG	2
ゼラニウム油	4
ゲラニオール	5
レモン油 (エクストラ)	15
アミルサリシレート	1
新規香料化合物 (I)	6
	100部

処方例-2

サンダルベース香料

成分	重量部
α-メチルイオノン	6
パチュリー油 (精製品)	5
ベチバー油 (エクストラ)	4
アセチルセドレン	35
リナリルアセテート	12
ベルガモット油 (合成精油)	6.5
ゼラニウム油	1.5
新規香料化合物 (I)	30
	100部

本発明の製造法において新規香料化合物 (I) は

- 5 -

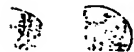
サンタロールを想起させる新規香料化合物 (I) を提供するにある。

この新規香料化合物 (I) はこれを配合した香料組成物によく調和した白檀様香気の発現に甚だ効果的である。所望の芳香効果を発揮させるための配合割合はかなり広範囲にわたるが、附香対象製品の形体、種類、使用目的及び期待する効果如何によつて必ずしも一様ではない。例えば0.5%乃至30%配合すると興味ある効果が得られるが、この濃度範囲外であつても勿論支障はない。この新規香料化合物 (I) を含有する香料組成物の処方例を示すと次の如くである。

処方例-1

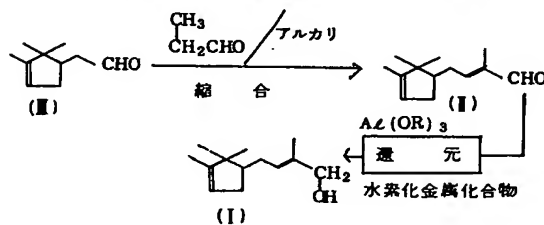
シトラスコロソニク

成分	重量部
アルデヒドC-11 (M.O.A), 50% DPG	2
ボルニルアセテート	35
ラバングン油	4
ベチグレン油 (パラグアイ)	6
ベルガモット油 (合成精油)	20



- 4 -

下記反応式に従つて製造することができる。



カンフオレンアルデヒド (II) は公知の方法 (J. B. Lewis; J. Org. chem. 30, 4271 (1965)) により、α-ビネンエポキシドの異性化で容易に製造できる。

縮合生成物 (II') は衆知のアルドール縮合、即ちアルカリ性下にカンフオレンアルデヒド (II) とプロピオンアルデヒドの縮合反応で得られる。

次の縮合生成物 (II') の還元反応は α, β-不飽和アルデヒドのアルデヒド基のみを選択的に還元することが必要である。選択還元剤としてアルミニウムアルコールートまたは水素化金属化合物が好ましい。アルミニウムアルコールートを使用

- 6 -

2

.

.

.

する還元におけるアルミニウムアルコラートは、アルミニウムメチラート、アルミニウムエチラート、アルミニウムプロピラート、アルミニウムイソプロピラート、アルミニウムブチラート、アルミニウムイソブチラートより成る群のうちから選ばれるが、特にアルミニウムイソプロピラートが収率の点で最も優れ好んで使用される。

また別法として水素化金属化合物を使用する還元において、水素化アルミニウム化合物を、例えばリチウムアルミニウムハイドライド、リチウムアルコキシアリミニウムハイドライド、ナトリウムアルミニウムハイドライド、ナトリウムエトキシアルミニウムハイドライド、マグネシウムアルミニウムハイドライド、ジアルキルアルミニウムハイドライドより成る群のうちから選んで使用する場合に溶媒は、例えばジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の不活性溶媒中で実施するのが好ましい。また還元剤が水素化ホウ素化合物、例えばソジウムボロハイドライド、リチウムボロハイドライド、

ポタシウムボロハイドライド、アルミニウムボロハイドライド等より成る群のうちから選ばれる場合、反応溶媒は低級脂肪族アルコール、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールもしくは水性アルコール、例えば水-メチルアルコール、水-エチルアルコール、水-イソプロピルアルコール等の混合溶媒の中で実施するのがよい。

次に本発明香料化合物の製造例を示す。

実施例-1

2-メチル-4-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテン-1-オール(Ⅰ)の製造

温度計、還流冷却管、攪拌機及び滴下ロートを装備した2L容フラスコに4.0g水酸化ナトリウム水溶液20g、メチルアルコール800mlを仕込む。次に加熱して反応温度を45~50℃に保ち、激しくかきまぜながら滴下ロートよりカンフオレンアルデヒド450g(3.0モル)及びプロピオンアルデヒド522g(9.0モル)の混合物を約2時間の間に添加する。続いてメチルアルコールが還流

-7-



-8-

する程度に加熱し、約2時間かきまぜる。放置冷却後、塩析し、反応物を分液ロートに移し、ベンゼン200mlを用い3回抽出する。ベンゼン層を水洗し、乾燥後ベンゼンを留去する。残液を減圧下に蒸留して沸点85~90℃/1mmHgの留分331gを得る。収率73.5%に当る。新規化合物の物理恒数として $d_{25}^{25}:0.9442$, $n_D^{25}:1.4899$ を得た。

実施例-2

2-メチル-4-(2,2,3-トリメチル-3-シクロペンテン-1-イル)-2-ブテン-1-オール(Ⅰ)の製造

a) アルミニウムアルコラートによる還元法

枝付蒸留器、攪拌機及び滴下ロートを装備した1L容フラスコに前記アルデヒド化合物(Ⅰ)96g(0.5モル)、アルミニウムイソプロピラート40.6g(0.2モル)、無水イソプロピルアルコール500mlを仕込む。かきまぜながら加熱し還流させ、生成してくるアセトンを留去する。4時間後、更に無水イソプロピルアルコール200mlを加え、アセトンが完全に検出されなくなるまで加熱を続ける。冷却後、反応液に5%

-9-

硫酸を加えて加水分解し、分液ロートを用い、ベンゼン50mlで3回抽出する。ベンゼン層を水洗し、乾燥後ベンゼンを留去する。残液を減圧下に蒸留して、沸点103~106℃/1mmHgの留分81.6gを得る。収率85%に当る。

b) 水素化金属化合物による還元法

b-1) 水素化アルミニウム化合物による還元

温度計、攪拌機及び滴下ロートを装備した1L容フラスコに無水エチルエーテル500ml、リチウムアルミニウムハイドライド7.5g(0.2モル)を仕込む。次に激しくかきまぜながら滴下ロートより前記アルデヒド化合物(Ⅰ)96g(0.5モル)を1時間の間に加える。その際反応フラスコは氷-食塩混合物で冷却し、反応温度を15~20℃に保つ。更に2時間室温でかきまぜた後、氷を加えて加水分解する。5%硫酸で水酸化アルミニウムを分解し、分液ロートを用い、エーテル50mlにより3回抽出しエーテル層を水洗し、乾燥後エーテルを留去する。残液を減圧下に蒸留して沸点103



-10-

～106℃/1mmHgの留分88.3gを得る。実収率92%に当る。

b-2) 水素化ホウ素化合物による還元

温度計、攪拌機を装備した1L容フラスコに前記アルデヒド化合物(II) 9.6g (0.5モル)、エチルアルコール200mlを仕込む。次にソジウムボロハイドライド9.45g (0.2モル)を約1時間を要して添加する。その際反応フラスコは氷-食塩混合物で冷却し、反応温度を15～20℃に保つ。更に室温で2時間かきまぜる。次に過剰のソジウムボロハイドライドをアセトンで分解する。反応液のエチルアルコールを留去し、5%硫酸で分解し、ベンゼン50mlで3回抽出する。残渣を減圧下に蒸留して沸点103～106℃/1mmHgの留分86.4gを得る。実収率90%に当る。

新規芳香化合物(I)の物理恒数として、 d_{25}^{25} : 0.9253, n_D^{25} : 1.4861 マススペクトル: M/e = 194, B.P = 43

赤外線スペクトル:

-//-

特開昭55-36423(4)

3325 cm^{-1} , 1015 cm^{-1}
1380 cm^{-1} , 1360 cm^{-1}

-CH₂OH (第一級アルコール)
CH₃CH₃ (gem-ジメチル基)

3035 cm^{-1} , 800 cm^{-1}

>C=C< (三置換二重結合)

核磁気共鳴スペクトル (60MC, CC₄):

0.83, 1.02 ppm, each 3H, s, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
1.66 " , each 3H, s, =C-CH₃
3.90 " , 2H, s, =C-CH₂OH
5.20 " , 1H, m, -C=CH-CH₂-
5.39 " , 1H, m, -CH=C-CH₂OH

を得た。

特許出願人 大洋香料株式会社

代理人弁理士 酒 井

同 兼 坂 眞

同 兼 坂 繁

-//2-

手続補正書(自発)

昭和53年10月7日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

1. 事件の表示

昭和53年 特 許 願 第 109791号

2. 発明の名称 香料化合物とその製造法並びに香料組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

フリガナ

住 所

フリガナ

氏 名(名称) 大洋香料株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都港区虎ノ門1丁目1番20号

虎ノ門実業会館

氏 名 弁理士(8151) 酒 井

電話 03 1516-7766 (ほか2名)

5. 補正命令の日付

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

- (1) 願書の出願人の住所
(2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容 別紙のとおり

明細書第12頁第5行目の化学式の

「 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 」を「 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 」と訂正する。

